

538,266

ACCORDING TO 10 JUN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/538266

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055554 A1

- (51) 国際特許分類: G02B 1/04, C08F 220/14, G02B 6/00 (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHIINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 2 2 号 NSビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015204
- (22) 国際出願日: 2003年11月28日 (28.11.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-362922
2002年12月13日 (13.12.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市北区 中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 義人 (TANAKA, Yoshito) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 荒木 孝之 (ARAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING OPTICAL MATERIAL AND FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素光学材料および含フッ素共重合体

(57) Abstract: A fluorine-containing optical material which comprises a fluorine-containing copolymer comprising (a) 15 to 62 mole % of a structural unit derived from a hexafluoroneopentyl methacrylate, 12 to 70 mole % of a structural unit derived from methyl methacrylate, and 1 to 40 mol % of a structural unit derived from a fluorine-containing monomer being copolymerizable with these monomers. The fluorine-containing copolymer and the fluorine-containing optical material are excellent not only in optical characteristics, but also in thermal resistance and flexibility, and thus can be advantageously used as various optical materials, in particular, as a cladding material for a heat-resistant plastic based optical fiber.

(57) 要約: 光学的特性に加えて耐熱性や可撓性に優れた含フッ素光学材料および含フッ素共重合体、特に、プラスチック系耐熱性光学ファイバー鞘材として好適な材料を提供する。該材料は、ヘキサフルオロネオペンチルメタクリレート類由来の構造単位 (a) 15~62 モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位 (b) 12~70 モル%とこれらと共重合可能な含フッ素単量体由来の構造単位 (c) 1~40 モル%とからなる含フッ素共重合体からなる含フッ素光学材料。各種の光学材料であって、特に耐熱性光学ファイバーの鞘材として有用である。

WO 2004/055554 A1

明 細 書

含フッ素光学材料および含フッ素共重合体

技術分野

本発明は、光学的特性に加えて耐熱性や可撓性に優れた含フッ素光学材料および含フッ素共重合体に関する。本発明の光学材料は、特に、プラスチック系耐熱性光学ファイバー鞘材として好適である。

背景技術

従来、プラスチック光学材料としてポリカーボネート、非晶性ポリオレフィン、アクリル系樹脂などが検討されてきたが、高耐熱性（高ガラス転移温度 T_g ）でかつ低屈折率の材料はなかった。例えば、ポリカーボネートは耐熱性は高いが（ T_g ：145℃）、屈折率（1.58）も高い。また、非晶性ポリオレフィンに関しても同様である（ T_g ：171℃、屈折率：1.51）。アクリル系の材料は屈折率はフッ素化アクリレートを用いることで低くなる（1.45以下）が、得られたポリマーは耐熱性に乏しかった（ $T_g < 100^\circ\text{C}$ ）。

特に、近年、プラスチック光ファイバーが自動車用のLAN用ケーブルとして採用されつつある。そうしたプラスチック光ファイバーのコア材として、透明性に優れ高屈折率である点からポリメチルメタクリレート（PMMA）が用いられており、鞘（クラッド）材としてはPMMAより屈折率の低い材料が必要となる。その場合、前述のように、低屈折率のもものでは耐熱性が問題となってくる。

これらの特性を満足させる材料としてパーフルオロ α -ブチルメタクリレート（特開昭49-129545号公報）、ヘキサフルオロネオペンチ

ルメタクリレート（特開平1-149808号公報、特開平2-110112号公報、特開平2-1711号公報）、 α -フルオロアクリレート（特開昭61-118808号公報）を使用する含フッ素共重合体が提案されている。

しかしながら、パーフルオロ α -ブチルメタクリレートは得られる共重合体の可撓性を低下させ、基材（コア材）への密着性に劣るという欠点を有している。また、 α -フルオロアクリレートはその製造方法が限定されるため、共重合体のコストが高価になってしまうほか、加熱によって着色を生ずるという点でも改善の余地がある。

また、ヘキサフルオロネオペンチルメタクリレート（以下、6FNPMということもある）を共重成分として得られる共重合体は、それらの特許文献に記載されている全ての組成範囲において高T_gかつ低屈折率という効果が奏されているものではない。特に6FNPMが多いと光学材料としてときにもろくなり、可撓性に乏しくなる。一方、少ないと本来の特徴である高T_gかつ低屈折率の効果が得られない。

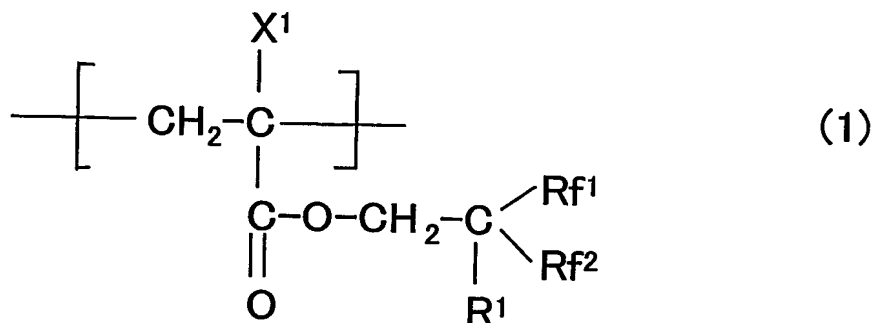
たとえば特開平1-149808号公報には6FNPMとメチルメタクリレート（MMA）の50/50（重量比）（27/73（モル比））の共重合体からなる光学材料が記載されているが、このものは屈折率が比較的高く、また特開平2-110112号公報には6FNPMとMMAの90/10（重量比）（77/23（モル比））の共重合体からなる光学材料が記載されているが、可撓性に劣る。さらに特開平2-1711号公報には6FNPMが20モル%までの共重合体しか記載されていない。

発明の開示

本発明者らは鋭意検討した結果、6FNPMまたはその類似化合物とMMA、さらに要すれば他の含フッ素単量体を特定の組成で組み合わせて得ら

れる含フッ素共重合体が光学材料として極めて有用な物性を示すことを見出し、本発明を完成した。かかる特定の要素は先行文献に具体的に記載されておらず、また示唆もされていないものである。

本発明は、式（１）：



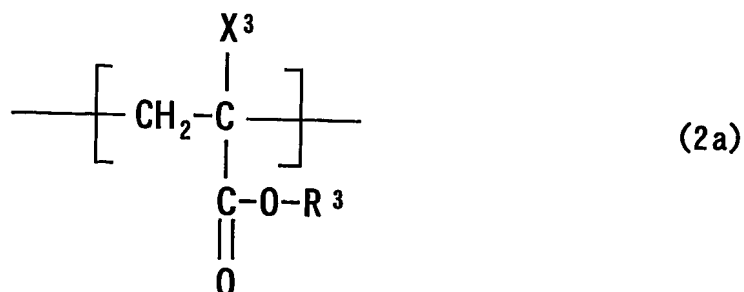
（式中、 X^1 は H 、 CH_3 、 F 、 CF_3 または C_1 ； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数１～５のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～５の炭化水素基）で示される構造単位（ａ）３２～３６モル％とメチルメタクリレート由来の構造単位（ｂ）６４～６８モル％とからなる含フッ素共重合体からなる光学材料（以下、「光学材料１」という）に関する。

また本発明は、前記式（１）で示される構造単位（ａ）１５～６２モル％とメチルメタクリレート由来の構造単位（ｂ）１２～７０モル％とこれらと共重合可能な含フッ素単量体に由来する構造単位（ｃ）（ただし構造単位（ａ）は除く）１～４０モル％とからなる含フッ素共重合体からなる含フッ素光学材料（以下、「光学材料２」という）に関する。

光学材料２に使用する含フッ素共重合体としては、構造単位（ａ）２３～５０モル％と構造単位（ｂ）３３～７０モル％と構造単位（ｃ）１～４０モル％とからなる含フッ素共重合体が好ましい。

また、本発明の光学材料１および２にそれぞれ使用され得る前記式（１）で示される構造単位（ａ）３２～３６モル％とメチルメタクリレー

ト由来の構造単位 (b) 64～68モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体、および
前記式(1)で示される構造単位(a)15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b)12～70モル%と式(2a)：



(式中、 X^3 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； R^3 はHまたはフルオロアルキル基。ただし式(1)で示される構造単位は除き、かつ R^3 がHのとき X^3 はHまたは CH_3 ではない)で示される構造単位(c2)1～40モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体は、いずれも新規な含フッ素共重合体である。

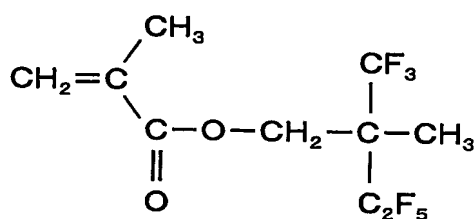
発明を実施するための最良の形態

本発明の光学材料1は、式(1)で示されるフルオロアクリレート誘導体由来の構造単位(a)32～36モル%およびメチルメタクリレート(MMA)由来の構造単位(b)64～68モル%を含む2元共重合体からなる。

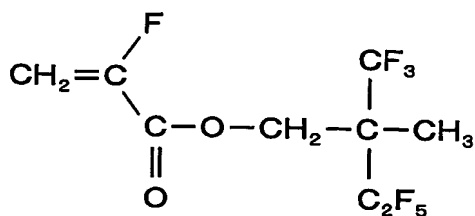
フルオロアクリレート誘導体(1)としては、 X^1 がH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl、特に CH_3 、F、さらには CH_3 であって、 R^1 および R^2 が同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、具体的には CF_3 、 CF_2CF_3 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、特に CF_3 、 R^1 がフッ素原子で置換

されていてもよい炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基、具体的には CH_3 、 CH_2
 CH_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$
 H_2CH_3 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、特に CH_3
 $_3$ であるのが好ましい。

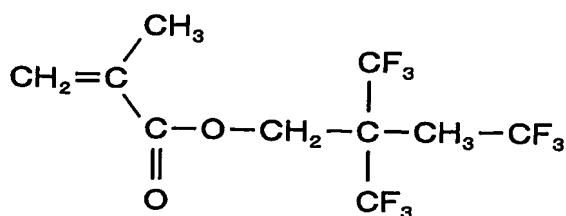
構造単位 (a) を与える非限定的な具体的化合物としては、ヘキサフル
 オロネオペンチルメタクリレート (6FNPM: $\text{X}^1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{Rf}^1 = \text{Rf}^2 = \text{CF}_3$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$)、ヘキサフルオロネオペンチル α -フルオロ
 アクリレート (6FNPF: $\text{X}^1 = \text{F}$ 、 $\text{Rf}^1 = \text{Rf}^2 = \text{CF}_3$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$)、2, 2-ビストリフルオロメチルブチルメタクリレート ($\text{X}^1 = \text{C}$
 H_3 、 $\text{Rf}^1 = \text{Rf}^2 = \text{CF}_3$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$)、2, 2-ビストリフ
 ルオロメチルブチル α -フルオロアクリレート ($\text{X}^1 = \text{F}$ 、 $\text{Rf}^1 = \text{Rf}^2 = \text{CF}_3$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$)、



($\text{X}^1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{Rf}^1 = \text{CF}_3$ 、 $\text{Rf}^2 = \text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$)、



($\text{X}^1 = \text{F}$ 、 $\text{Rf}^1 = \text{CF}_3$ 、 $\text{Rf}^2 = \text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$)、



($\text{X}^1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{Rf}^1 = \text{CF}_3$ 、 $\text{Rf}^2 = \text{CF}_3$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CF}_3$)

が例示できる。これらのうち、耐熱性に優れ、合成が容易な点から 6 F N P M、6 F N P F が好ましく、特に 6 F N P M が好ましい。

構造単位 (a) が 32 モル% よりも少なくなると、たとえば特開平 1-149808 号公報に記載されている 50/50 重量比 (すなわち、27/73 モル比) の共重合体のように屈折率が高くなっていき、本発明の効果が十分に達せられない。この極めて狭い範囲で高 T_g と低屈折率と優れた可撓性が得られる。36 モル% を超えると硬くかつ脆くなり、光ファイバーの鞘材などの可撓性が要求される製品には適用しにくい。構造単位 (a) の下限は、好ましくは 33 モル% である。好ましい上限は 35 モル% である。

本発明の光学材料 2 は、構造単位 (a) と構造単位 (b) を必須とし、さらに含フッ素単量体に由来する構造単位 (c)、さらに要すれば、任意成分として構造単位 (a) および (c) 以外の共重合可能な単量体に由来する構造単位 (d) を含む 3 元以上の含フッ素共重合体からなる。

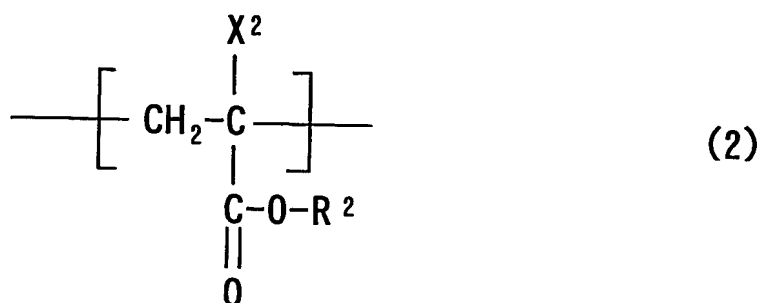
光学材料 2 において、構造単位 (a) が少なくなると T_g が低くなりかつ屈折率が高くなっていき、高 T_g (耐熱性) と低屈折率を同時に満たすことができなくなる。構造単位 (a) の下限は好ましくは 20 モル%、特に好ましくは 28 モル% である。構造単位 (a) が多くなると可撓性などの機械的特性が光学材料として不適切になっていく。上限は 60 モル%、好ましくは 50 モル% である。

また構造単位 (b) が少なくなると可撓性などの機械的特性が光学材料として不適切になっていく。構造単位 (b) の下限は好ましくは 20 モル%、特に好ましくは 33 モル% である。構造単位 (b) が多くなると、その分、含フッ素構造単位が少なくなり、高 T_g (耐熱性) と低屈折率を同時に満たすことができなくなる。上限は好ましくは 70 モル%、特に好ましくは 68 モル% である。

構造単位 (c) は、含まれるフッ素原子により低屈折率化と高 T_g 化を図り、かつ可撓性の向上にも貢献する。したがって、構造単位 (a) が少ないときには構造単位 (c) を多くし、また構造単位 (a) が多い場合は可撓性の向上を構造単位 (b) とバランスを保ちながら達成できるように含有量が 1 ~ 40 モル% の範囲内で調整される。

通常、目的とするモル比の共重合体を得るには、重量部に換算した対応する単量体を重合すればよい。たとえば本発明の光学材料 2 の場合、構造単位 (a)、(b)、(c) を与える各単量体の分子量を M_1 、 M_2 、 M_3 とし、モル比をそれぞれ m_1 、 m_2 、 m_3 とするとき、構造単位 (a) を与える単量体の重量分率は $(m_1 \times M_1) / (m_1 \times M_1 + m_2 \times M_2 + m_3 \times M_3)$ 、構造単位 (b) を与える単量体の重量分率は $(m_2 \times M_2) / (m_1 \times M_1 + m_2 \times M_2 + m_3 \times M_3)$ 、構造単位 (c) を与える単量体の重量分率は $(m_3 \times M_3) / (m_1 \times M_1 + m_2 \times M_2 + m_3 \times M_3)$ と表わされる。

光学材料 2 において使用する含フッ素共重合体において、構造単位 (c) としては式 (2) :



(式中、 X^2 は H、 CH_3 、F、 CF_3 または Cl ; R^2 は H またはフルオロアルキル基。ただし式 (1) で示される構造単位は除き、かつ R^2 が H のとき X^2 は H または CH_3 ではない) で示される構造単位 (c 1) が好ましい。

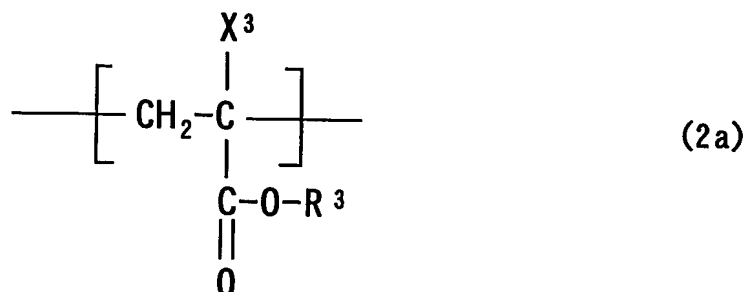
構造単位 (c) として構造単位 (c 1) を採用することにより、より細

かなTgおよび屈折率の調整が可能になる。

X^2 としては、H、 CH_3 、F、 CF_3 またはC1、特に CH_3 、F、さらには CH_3 が好ましい。

R^2 の具体例としては、たとえば $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2(CF_2)_4F$ 、 $-CH_2CH_2(CF_2)_4F$ 、 $-CH_2CH_2(CF_2)_6F$ 、 $-CH_2CH_2(CF_2)_8F$ 、 $-CH_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CF_2CFHCF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_4H$ 、 $-CH_2(CF_2)_5H$ 、 $-CH_2(CF_2)_6H$ 、 $-CH_2(CF_2)_8H$ などがあげられる。

特に好ましい構造単位(c1)としては、式(2a)：



(式中、 X^3 および R^3 は前記と同じ)で示される構造単位(c2)が好ましい。

特に、構造単位(c1)および(c2)における R^2 または R^3 の炭素数が小さくなると可撓性を付与する効果が少なくなる傾向があり、長鎖になると耐熱性が低下する(Tgが低くなる)傾向にある。炭素数は4~6が好ましい。さらにポリメチルメタクリレート(PMMA)との相溶性に優れ、溶剤への溶解性も優れることから、 R^2 または R^3 の末端はHであることが好ましい。

具体的には R^2 または R^3 が式(3)：

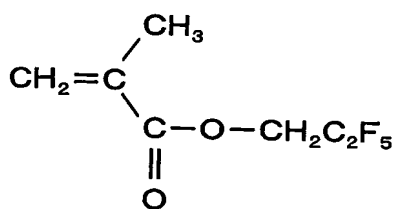


(式中、nは3~5の整数)で示されるフルオロアルキル基、さらには-

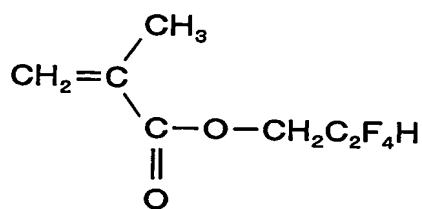
$\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ であることが好ましい。

構造単位 (c 1) または (c 2) を示す式 (2) または (2 a) における X^2 または X^3 が $-\text{CH}_3$ であることが、構造単位 (b) である MMA との共重合の均一性に優れる点で好ましい。

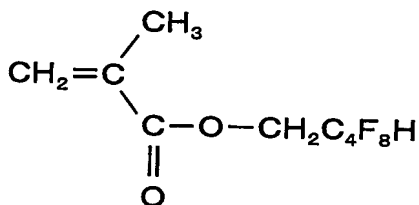
構造単位 (c) を与える好ましい具体的単量体としては、たとえばメタクリル系：



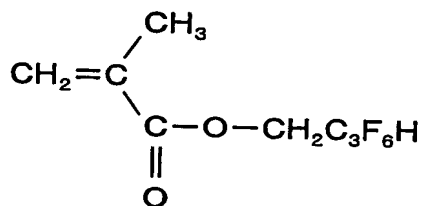
(5FM)



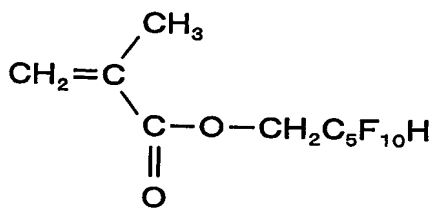
(4FM)



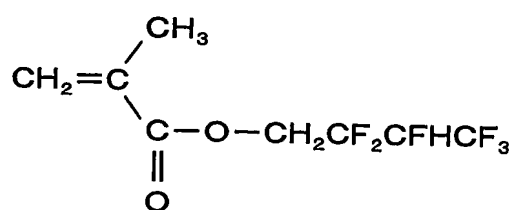
(8FM)



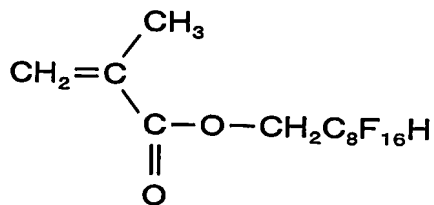
(6FM)



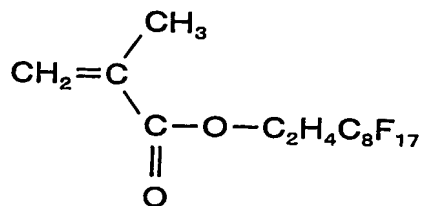
(10FM)



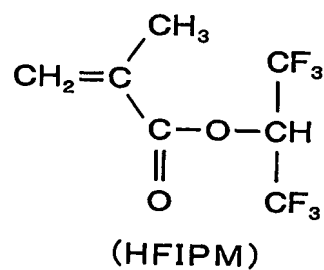
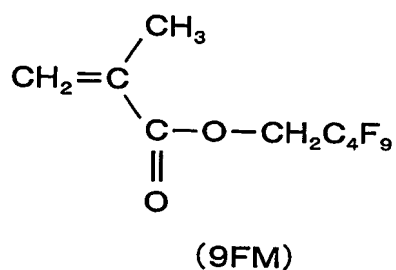
(i6FM)



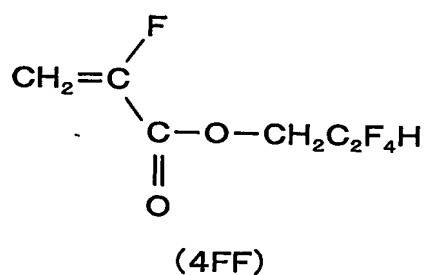
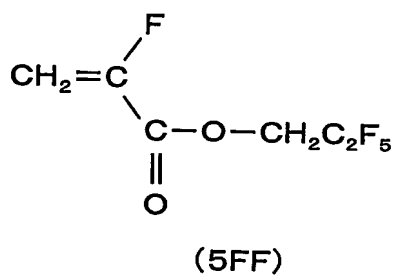
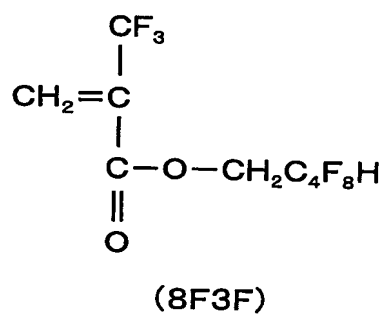
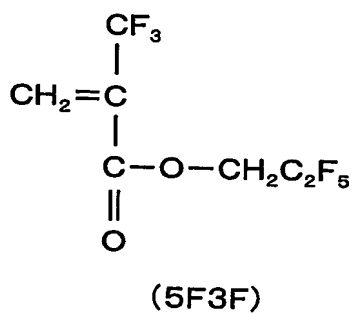
(16FM)



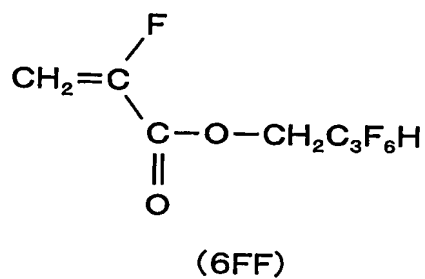
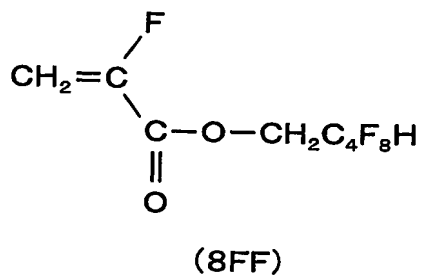
(17FM)

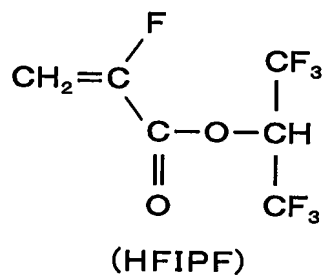
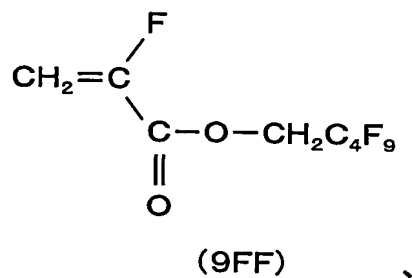
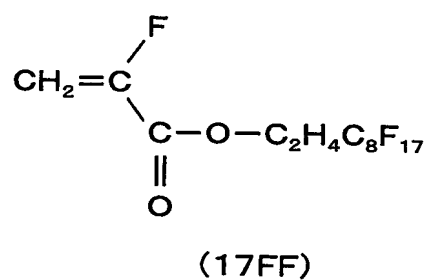
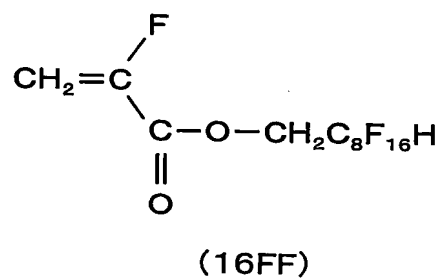
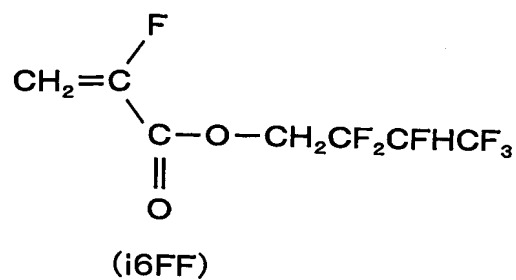
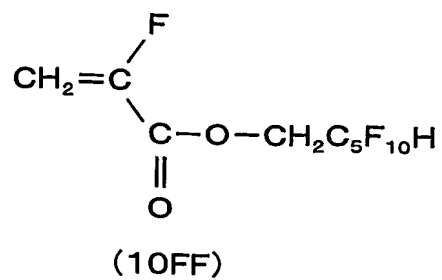


α -トリフルオロアクリル系：

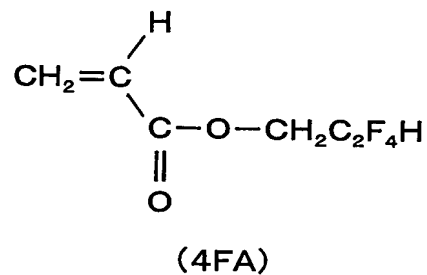
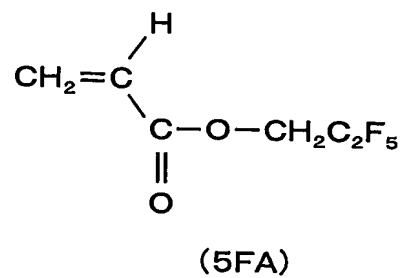


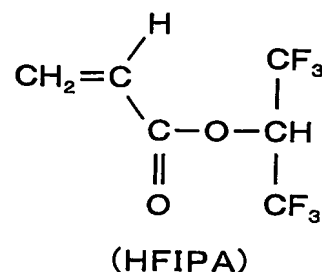
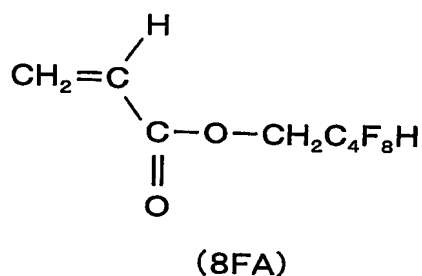
α -フルオロアクリル系：



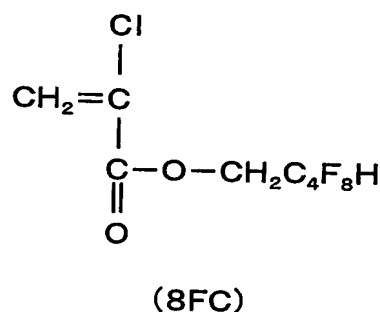
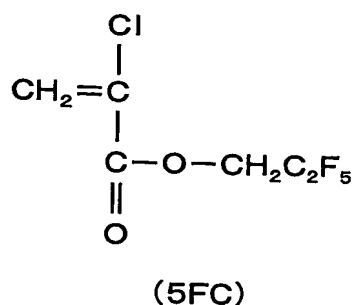


アクリル系：





α -クロロアクリル系：



などがあげられる。これらのうち、屈曲性、機械的特性、耐熱性に優れる点から、8FM、6FM、10FM、HFIPMが特に好ましい。

本発明においては、含フッ素共重合体として上記構造単位(a)、(b)、(c)(c1およびc2)に加えて、これらと共重合可能な非フッ素系単量体に由来する構造単位(d)(ただし、メチルメタクリレートは除く)を含む共重合体を用いることができる。

構造単位(d)を与える共重合可能な非フッ素系単量体としては、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)、グリシジルメタクリレート(GMA)、エチルアクリレート(EA)などがあげられる。特にアクリル酸、メタクリル酸は機械的強度を向上させるという性質を共重合体を与えることができるので、好ましい。構造単位(d)の共重合体中の含有量は、0~10モル%、

好ましくは0～5モル%、特に好ましくは0～1モル%である。下限は共重合による効果が奏される量であればよく、たとえば0.01モル%程度が通常である。

光学材料2用の非限定的な含フッ素共重合体の好ましい具体例としては、6FNPM/MMA/8FM、6FNPF/MMA/8FM、6FNPM/MMA/HFIPM、6FNPM/MMA/10FM、6FNPM/MMA/8FM/MAなどがあげられる。特に屈曲性、耐熱性に優れる点から、6FNPM/MMA/8FM、6FNPM/MMA/8FM/MAが好ましい。

本発明の光学材料1および2（以下、区別しない場合は単に「光学材料」という）に使用する含フッ素共重合体の重量平均分子量は10,000～1,000,000、さらには50,000～800,000、特に100,000～500,000であるのが、溶剤溶解性がよく、熔融粘度が低めであり、成形性が良好な点から好ましい。

本発明の光学材料は高T_gで低屈折率で可撓性に優れたものであり、このものはT_gが100℃以上で、屈折率が1.440以下で、かつフッ素含有率が20重量%以上であるものが好ましい。

T_gは、好ましくは105℃以上である。上限は高いほどよいが、通常150℃までである。屈折率は、好ましくは1.430以下である。下限は小さいほど好ましいが、1.415までである。フッ素含有率は、好ましくは30重量%以上、さらには35重量%以上である。上限は組成から決まり、50重量%程度である。

なお、本発明で定義するT_g（ガラス転移温度）は、DSC（示差走査熱量計）を用いて、1st runを昇温速度10℃/分で200℃まで上げ、200℃で1分間維持したのち降温速度10℃/分で25℃まで冷却し、ついで昇温速度10℃/分で得られる2nd runの吸熱曲線の間接点をT_g

とする。

また、屈折率は、ナトリウムD線を光源として25℃においてアッペの屈折率計を用いて測定した値を屈折率とする。

フッ素含有率（重量％）は、酸素フラスコ燃焼法により試料10mgを燃焼し、分解ガスを脱イオン水20mlに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフッ素選択電極法（フッ素イオンメータ。オリオン社製の901型）で測定することによって求める。

本発明の光学材料は前記のとおり、可撓性に優れている点でも従来の光学材料と異なる。可撓性はフレキシブルデバイス、たとえば光ファイバーや光インターコネクション、フレキシブル回路で重要な要求特性である。

可撓性は、含フッ素共重合体を230℃に加熱しオリフィスから押し出して直径1mmの共重合体繊維を作製し、この繊維を25℃の環境下で半径の異なる鋼鉄製の丸棒に1周巻きつけ、共重合体繊維にひびが入ったときの丸棒の半径で評価する。本発明では丸棒として6mm、10mm、15mm、20mm、30mmの半径のものを使用した。

本発明の組成範囲外の含フッ素共重合体には屈折率の要件は満たすものもあるが、その材料の可撓性は15mm（丸棒半径）以上である。本発明の光学材料では、前記の特性を満たしたうえで、可撓性を10mm以下、組成をさらに調整することにより6mm（丸棒半径）未満、すなわち半径6mmの丸棒に巻き付けてもひびが生じないものとなる。

そのほか本発明の光学材料は、熱分解温度Td、光透過性、メルトインデックスMIなどの特性においても優れた性質を奏する。これらについては実施例で示す。

本発明の光学材料は各種の光デバイスの材料として使用できる。たとえば光学ファイバーの鞘材料、反射防止コーティング材料、レンズ材料、光導波路材料、プリズム材料、光学窓材料、光記憶ディスク材料、非線形型

光素子、ホログラム材料、フォトリソグラフィ材料、発光素子の封止材料、液晶パネル用部材材料などに使用可能である。

特に光学ファイバーの鞘材料、とりわけコア材がポリメチルメタクリレート (PMMA) である光学ファイバーの鞘材料として好適である。

PMMAをコア材とし本発明の光学材料を鞘材 (クラッド材) とする光学ファイバーは、光学ファイバーとしての特性に加えてT_gが高く耐熱性に富み、可撓性にも優れるので、高温環境下で狭い場所に配設するファイバーとして特に有用である。たとえば自動車のエンジンルーム、自動車のインターパネル、自動車の天井、ヘッドライト内部などに配設するときに他の材料にない優れた効果を奏する。

本発明は、前記式 (1) で示される構造単位 (a) 32～36モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位 (b) 64～68モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体、および

前記式 (1) で示される構造単位 (a) 15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位 (b) 12～70モル%と前記式 (2a) で示される構造単位 (c2) 1～40モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体にも関する。

かかる含フッ素共重合体の好ましいものは、光学材料の説明で摘示したものがあげられる。

本発明の含フッ素共重合体を製造する重合法は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの一般に用いられている方法が採用され得る。

重合開始剤としては、塊状、溶液および懸濁重合法においては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ)

3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジアルキルパーオキシサイド、ジアシルパーオキシサイド、パーオキシケタール、ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド（パーブチルD）などのラジカル重合開始剤があげられる。乳化重合法においては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；またはこれら過硫酸塩などの酸化剤、亜硫酸ソーダなどの還元剤および硫酸鉄(II)などの遷移金属の塩類のレドックス開始剤が用いられる。

前記の塊状、溶液および懸濁重合法において、含フッ素共重合体の分子量を調整する目的でメルカプタン類などの連鎖移動剤を用いることが好ましい。連鎖移動剤としては、たとえば*n*-ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、メルカプト酢酸*n*-ブチル、メルカプト酢酸イソオクチル、メルカプト酢酸メチルなどのメルカプト基含有化合物があげられる。

前記の溶液および懸濁重合法において、溶剤としてはHCF₃C-225などのフッ素系溶剤または酢酸ブチル、メチルイソブチルケトンなどの炭化水素系溶剤が代表例としてあげられる。

重合温度は通常0～100℃の範囲で上記重合開始剤の分解温度との関係で決められるが、多くの場合、10～80℃の範囲が好ましく採用される。

また、上記重合反応で調整することのできる本発明の重量平均分子量は、通常1万～100万（GPCによるポリスチレン換算の値）、好ましくは10万～50万の範囲である。

これらの含フッ素共重合体は、前記の範囲のT_g、屈折率およびフッ素含有量を有している。

つぎに本発明を実施例によって示すが、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。なお、実施例および比較例において、「部」は「重量部」である。

以下の実施例において、物性の評価は次の装置および測定条件を用いて行なった。

(1) NMR : BRUKER社製 AC-300

^1H -NMR測定条件 : 300 MHz (テトラメチルシラン = 0 ppm)

^{19}F -NMR測定条件 : 300 MHz (トリクロロフルオロメタン = 0 ppm)

(2) IR分析 : Perkin Elmer社製フーリエ変換赤外分光光度計 1760 Xで室温にて測定する。

(3) GPC : 数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、東ソー (株) 製のGPC HLC-8020を用い、Shodex社製のカラム (GPC KF-801を1本、GPC KF-802を1本、GPC KF-806Mを2本直列に接続) を使用し、溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を流速1 ml / 分で流して測定したデータより算出する。

実施例 1

6FNPMの50部、メチルメタクリレート (MMA) の30部、8FMの20部、 n -ラウリルメルカプタンの0.04部、アゾイソブチロニトリルの0.025部を500 mlのガラス製フラスコ内で溶解混合し、脱気および窒素置換を繰り返し、密封した後、70℃で16時間重合させた。

重合終了後、生成物にアセトン300 gを加えて溶解させ、得られた溶液をメタノール5リットルに注ぎ込んだ。沈殿した重合物を液体から分離し、100℃の温度で10時間減圧乾燥し、固体状の重合体を92 g (収率92%) 得た。

得られた重合体を ^{19}F NMR、 ^1H NMRおよびIR法で測定し、6FNPM/MMA/8FM = 34/54/12 (モル%) の共重合体である

ことを確認した。フッ素含有率は32重量%であった。

また、得られた共重合体の重量平均分子量、屈折率、ガラス転移温度、熱分解温度、メルトインデックス、光透過率および可撓性を調べた。結果を表1に示す。

なお、物性値の測定法は次の方法による。

(1) 重量平均分子量 (M_w)

GPC法により測定する (ポリスチレン換算)。

(2) 屈折率

前記の方法 (25℃)。使用した屈折率計は、(株)アタゴ光学機器製作所製のアッペ屈折率計。

(3) ガラス転移温度 (T_g)

前記の方法。使用した示差走査熱量計は、セイコー電子(株)製の示差走査熱量計。

(4) 熱分解温度 (T_d)

(株)島津製作所製TGA-50型熱天秤を用い、10℃/分の昇温速度で重量減少の始まる温度を測定する。

(5) メルトインデックス (MI)

(株)島津製作所製の降下式フローテスターを用い、各共重合体を内径9.5mmのシリンダーに装着し、温度230℃で5分間保った後、7kgのピストン荷重部に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押し出し、10分間に押し出された共重合体のグラム数で表現する。

(6) 光透過率 (T)

芯材にポリメチルメタクリレート、鞘材に含フッ素共重合体を用い、230℃にて複合紡糸し、直径300μm (鞘材厚さ15μm)、長さ500mmの光学ファイバーを作製する。この光学ファイバーの波長650～680nmの光で透過度を測定する。

(7) 可撓性 (F)

前記の方法。

実施例 2

単量体として、6 FNPMの60部、MMAの15部、8 FMの25部を用いた以外は実施例1と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

実施例 3

単量体として、6 FNPMの45部、MMAの40部、8 FMの15部を用いた以外は実施例1と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

実施例 4

単量体として、6 FNPMの58部およびMMAの42部を用いた以外は実施例1と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

比較例 1

単量体として、6 FNPMを100部単独で用いた以外は実施例1と同様にして6 FNPMの単独重合体を得た。得られた重合体の各種物性を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

比較例 2

単量体として、6 FNPMの90部およびMMAの10部を用いた以外は実施例1と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

比較例 3

単量体として、6 F N P M の 5 0 部および MMA の 5 0 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 4

単量体として、6 F N P M の 3 0 部および MMA の 7 0 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
仕込み単量体 (重量部)								
6 F N P M	50	60	45	58	100	90	50	30
MMA	30	15	40	42	—	10	50	70
8 F M	20	25	15	—	—	—	—	—
共重合体組成 (モル%)								
6 F N P M	34	49	28	34	100	77	27	14
MMA	54	33	64	66	—	23	73	86
8 F M	12	18	8	—	—	—	—	—
物性								
Mw	25万	30万	28万	40万	22万	24万	31万	37万
F含有率 (重量%)	32	34	27	24	43	39	22	13
屈折率	1.425	1.421	1.434	1.437	1.399	1.408	1.445	1.463
T _g (°C)	105	110	120	120	123	120	121	119
T _d (°C)	288	270	290	285	272	262	280	280
M _I (g/10min)	40	35	35	30	45	43	34	32
透過率 (%)	84	82	85	82	80	81	80	75
可撓性 (半径mm)	<6	<6	<6	<6	20	20	15	<6

実施例 5

単量体として、6 F N P M の 4 5 部、MMA の 3 5 部、4 F M の 2 0 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 6

単量体として、6 F N P M の 5 0 部、MMA の 3 0 部、8 F F の 2 0 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 7

単量体として、6 F N P F の 5 0 部、MMA の 3 0 部、H F I P M の 2 0 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 8

単量体として、6 F N P F の 4 8 部、MMA の 3 5 部、8 F M の 1 7 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 9

単量体として、6 F N P F の 5 0 部、MMA の 3 0 部、8 F F の 2 0 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

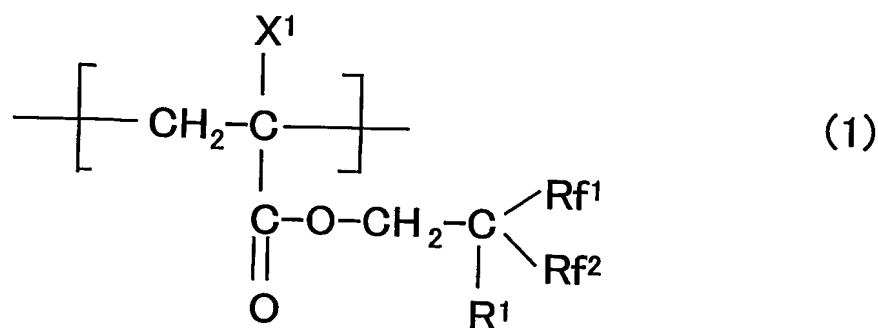
	実施例				
	5	6	7	8	9
仕込み単量体 (重量部)					
6 FNPM	45	50	—	—	—
6 FNPF	—	—	50	48	50
MMA	35	30	30	35	30
4 FM	20	—	—	—	—
8 FF	—	20	—	—	20
HFIPM	—	—	20	—	—
8 FM	—	—	—	17	—
共重合体組成 (モル%)					
6 FNPM	27	34	—	—	—
6 FNPF	—	—	26	25	27
MMA	57	54	58	65	60
4 FM	16	—	—	—	—
8 FF	—	12	—	—	13
HFIPM	—	—	16	—	—
8 FM	—	—	—	10	—
物性					
Mw	35万	28万	30万	25万	22万
F含有率 (重量%)	27	33	34	32	36
屈折率	1.435	1.422	1.411	1.416	1.408
Tg (°C)	107	105	114	105	106
Td (°C)	280	295	300	290	310
MI (g/10min)	32	36	36	43	44
透過率 (%)	85	84	83	84	83
可撓性 (半径mm)	<6	<6	<6	<6	<6

産業上の利用可能性

本発明による含フッ素光学材料は、従来では達成し得なかった高T_g、低屈折率、良好な可撓性、低コストを兼ね備えた材料で、耐熱性光学繊維プラスチック系鞘材として極めて有効である。特に車載用のプラスチック光学ファイバーとして有用である。

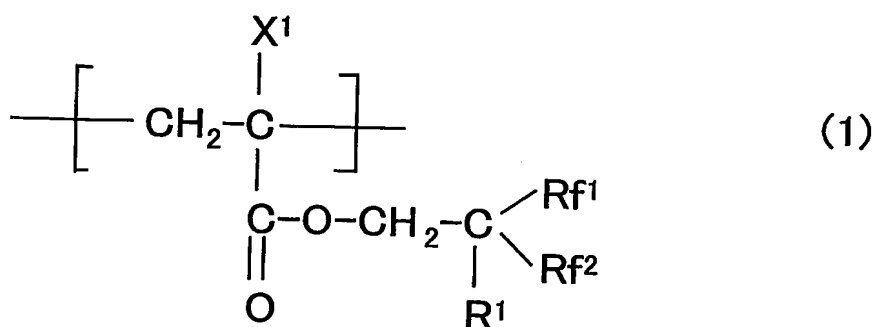
請求の範囲

1. 式(1) :



(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位(a) 32～36モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b) 64～68モル%とからなる含フッ素共重合体からなる含フッ素光学材料。

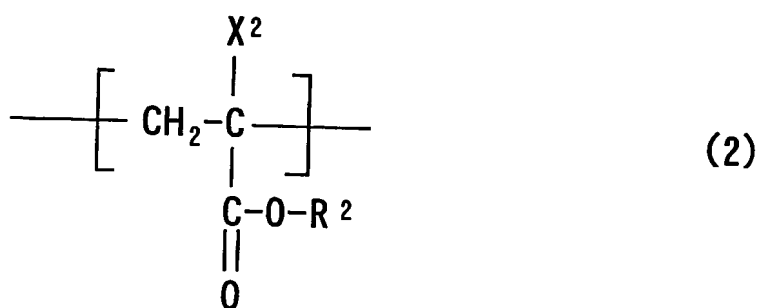
2. 式(1) :



(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位(a) 15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構

造単位 (b) 12～70 モル%とこれらと共重合可能な含フッ素単量体に由来する構造単位 (c) (ただし、構造単位 (a) は除く) 1～40 モル%とからなる含フッ素共重合体からなる含フッ素光学材料。

3. 式 (1) において、 X^1 が CH_3 である請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の含フッ素光学材料。
4. 含フッ素共重合体が、構造単位 (a) 23～50 モル%と構造単位 (b) 33～70 モル%と構造単位 (c) 1～40 モル%とからなる請求の範囲第 3 項記載の含フッ素光学材料。
5. 含フッ素共重合体において、構造単位 (c) が式 (2) :



(式中、 X^2 は H、 CH_3 、F、 CF_3 または Cl ; R^2 は H またはフルオロアルキル基。ただし式 (1) で示される構造単位は除き、かつ R^2 が H のとき X^2 は H または CH_3 ではない) で示される構造単位 (c 1) である請求の範囲第 2 項～第 4 項のいずれかに記載の含フッ素光学材料。

6. 式 (2) において、 R^2 が炭素数 3～8 のフルオロアルキル基である請求の範囲第 5 項記載の含フッ素光学材料。
7. 含フッ素共重合体が、構造単位 (a) 23～50 モル%と構造単位 (b) 33～70 モル%と構造単位 (c 1) 1～40 モル%とからなる請求の範囲第 5 項または第 6 項記載の含フッ素光学材料。
8. 含フッ素共重合体において、構造単位 (c 1) を示す式 (2) におけ

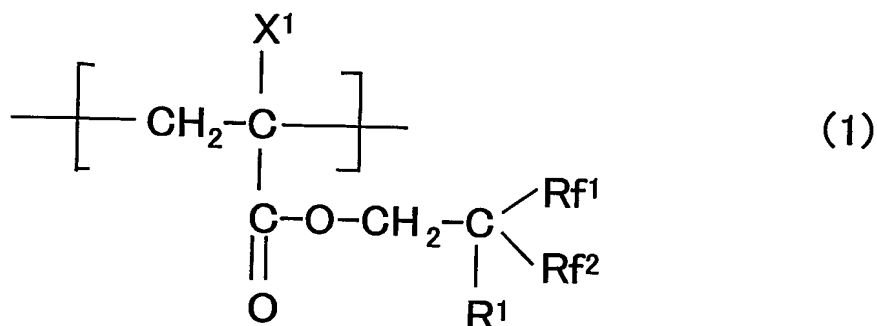
る R^2 の炭素数が4～6である請求の範囲第5項～第7項のいずれかに記載の含フッ素光学材料。

9. 含フッ素共重合体において、構造単位(c 1)を示す式(2)における R^2 が式(3)：



(式中、nは3～5の整数)で示される請求の範囲第8項記載の含フッ素光学材料。

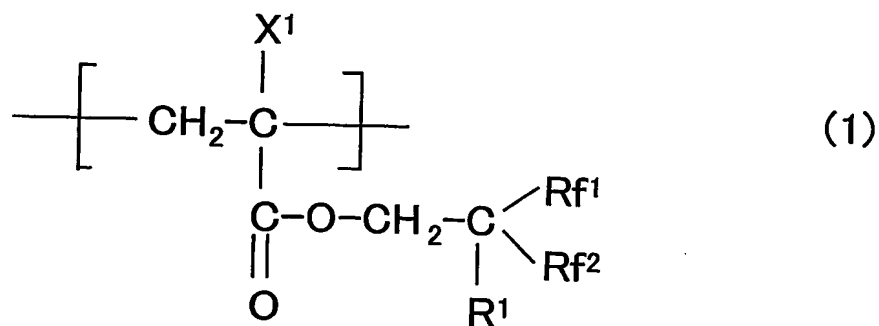
10. 含フッ素共重合体において、構造単位(c 1)を示す式(2)における R^2 が $-CH_2C_4F_8H$ である請求の範囲第8項記載の含フッ素光学材料。
11. 含フッ素共重合体において、構造単位(c 1)を示す式(2)における X^2 が $-CH_3$ である請求の範囲第5項～第10項のいずれかに記載の含フッ素光学材料。
12. ガラス転移温度が100℃以上で、屈折率が1.440以下で、かつフッ素含有率が20重量%以上である請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の含フッ素光学材料。
13. ガラス転移温度が105℃以上である請求の範囲第12項記載の含フッ素光学材料。
14. 屈折率が1.430以下である請求の範囲第12項または第13項記載の含フッ素光学材料。
15. フッ素含有率が30重量%以上である請求の範囲第12項～第14項のいずれかに記載の含フッ素光学材料。
16. 請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載の含フッ素光学材料からなる光学繊維用鞘材料。
17. 式(1)：



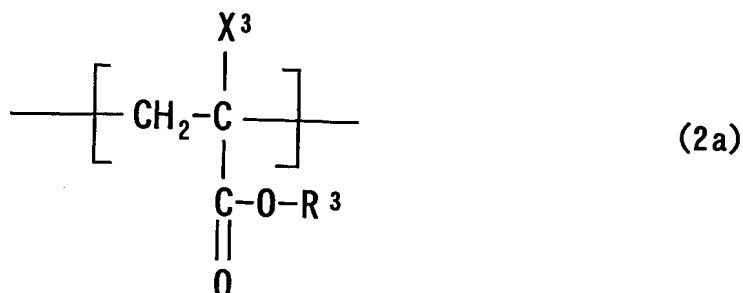
(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位(a) 32～36モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b) 64～68モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体。

18. 式(1)において、 X^1 が CH_3 である請求の範囲第17項記載の含フッ素共重合体。

19. 式(1)：



(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位(a) 15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b) 12～70モル%と式(2a)：



(式中、 X^3 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； R^3 はHまたはフルオロアルキル基。ただし式(1)で示される構造単位は除き、かつ R^3 がHのとき X^3 はHまたは CH_3 ではない)で示される構造単位(c2) 1~40モル%とからなる重量平均分子量10,000~1,000,000の含フッ素共重合体。

20. 式(1)において、 X^1 が CH_3 である請求の範囲第19項記載の含フッ素共重合体。
21. 構造単位(a) 23~50モル%と構造単位(b) 33~70モル%と構造単位(c2) 1~40モル%とからなる請求の範囲第19項または第20項記載の含フッ素共重合体。
22. 構造単位(c2)を示す式(2a)における R^3 の炭素数が4~6である請求の範囲第19項~第21項のいずれかに記載の含フッ素共重合体。
23. 構造単位(c2)を示す式(2a)における R^3 が式(3) :

$$-\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H} \quad (3)$$
 (式中、 n は3~5の整数)で示される請求の範囲第22項記載の含フッ素共重合体。
24. 構造単位(c2)を示す式(2a)における R^3 が $-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ である請求の範囲第22項記載の含フッ素共重合体。
25. 構造単位(c2)を示す式(2a)における X^3 が $-\text{CH}_3$ である請求の範囲第19項~第24項のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/15204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G02B1/04, C08F220/14, G02B6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02B1/04, C08F220/14, G02B6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5198925 A (Hoechst AG.), 30 March, 1993 (30.03.93),	1, 12-14, 16, 17
Y	Full text; all drawings & JP 62-26247 A	2-11, 15, 18-25
X	US 5187769 A (Hoechst AG.), 16 February, 1993 (16.02.93),	2, 5-7, 12-14, 16, 19
Y	Full text; all drawings & JP 4-353506 A	1, 3, 4, 8-11, 15, 17, 18, 20-25
Y	US 5149753 A (Daikin Industries, Ltd.), 22 September, 1992 (22.09.92), Full text; all drawings & JP 2-1711 A	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2004 (16.01.04)Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5171897 A (Daikin Industries, Ltd.), 15 December, 1992 (15.12.92), Full text; all drawings & JP 1-149808 A	1-25
Y	JP 2-110112 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 April, 1990 (23.04.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-25
Y	US 4615584 A (Daikin Industries, Ltd.), 07 October, 1986 (07.10.86), Full text; all drawings & JP 59-228605 A	1-25
A	JP 4-362904 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 December, 1992 (15.12.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-25
A	US 5155796 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 October, 1992 (13.10.92), Full text; all drawings & JP 4-204507 A	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B1/04, C08F220/14, G02B6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B1/04, C08F220/14, G02B6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5198925 A (Hoechst Aktiengesellschaft) 1993. 03. 30, 全文全図 & JP 62-26247 A	1, 12-14, 16, 17
Y		2-11, 15, 18-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森 竜介

2V

3012

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5187769 A (Hoechst Aktiengesellschaft) 1993. 02. 16, 全文全図 & JP 4-353506 A	2, 5-7, 12-14, 16, 19
Y		1, 3, 4, 8-11, 15, 17, 18, 20-25
Y	US 5149753 A (Daikin Industries, Ltd.,) 1992. 09. 22, 全文全図 & JP 2-1711 A	1-25
Y	US 5171897 A (Daikin Industries, Ltd.,) 1992. 12. 15, 全文全図 & JP 1-149808 A	1-25
Y	JP 2-110112 A (ダイキン工業株式会社) 1990. 04. 23, 全文全図 (ファミリーなし)	1-25
Y	US 4615584 A (Daikin Kogyo Co., Ltd.,) 1986. 10. 07, 全文全図 & JP 59-228605 A	1-25
A	JP 4-362904 A (三菱レイヨン株式会社) 1992. 12. 15, 全文全図 (ファミリーなし)	1-25
A	US 5155796 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.,) 1992. 10. 13, 全文全図 & JP 4-204507 A	1-25